

PAT-NO: JP411012033A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 11012033 A

TITLE: BARIUM LEAD TITANATE-BASED
SEMICONDUCTOR CERAMIC
COMPOSITION

PUBN-DATE: January 19, 1999

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

HAMADA, KAZUYUKI

KIMURA, HIROBUMI

ODA, MASARU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

UBE IND LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP09203698

APPL-DATE: June 25, 1997

INT-CL (IPC): C04B035/46, H01C007/02

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition having any Curie point at temperatures ranging from 168 to 473°C and having excellent PTCR properties even if used at high temperatures.

SOLUTION: This ceramic composition with $(\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x)\text{TiO}_3$ ($0.1 \leq x < 1$) as the matrix is incorporated with 0.05-0.2 mol.%, based on the matrix, of a semiconducting agent and 0.3-20 mol.%, based on the matrix, of boron oxide (B_2O_3), and also an excess of 1-5 mol.%,

based on the matrix,
of PbO.

COPYRIGHT: (C) 1999, JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-12033

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月19日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 4 B 35/46

C 0 4 B 35/46

N

H 0 1 C 7/02

H 0 1 C 7/02

審査請求 未請求 請求項の数 1 書面 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平9-203698

(22) 出願日 平成9年(1997) 6月25日

(71) 出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市西本町1丁目12番32号

(72) 発明者 浜田 一之

山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部
興産株式会社宇部研究所内

(72) 発明者 木村 博文

山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部
興産株式会社宇部研究所内

(72) 発明者 小田 大

山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部
興産株式会社宇部研究所内

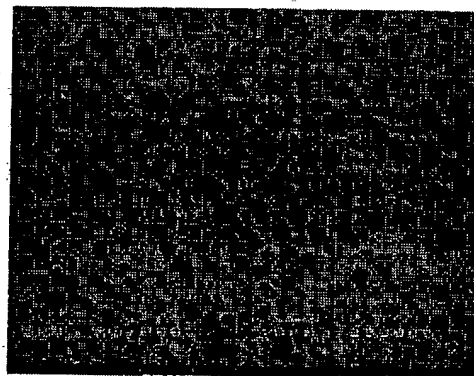
(54) 【発明の名称】 チタン酸バリウム鉛系半導体磁器組成物

(57) 【要約】

【課題】 168～473℃の温度で任意のキュリー点を有し、高温での使用においても優れたPTCR特性を有するチタン酸バリウム鉛系半導体磁器組成物を提供することを課題とする。

【解決手段】 $(Ba_{1-x}Pb_x)TiO_3$ ($0.1 \leq x < 1$) を母体としたチタン酸バリウム鉛系半導体磁器組成物において、半導体化剤を母体に対して0.05～0.2モル%添加するとともに、酸化ホウ素 (B_2O_3) を母体に対して0.3～20モル%添加し、さらに PbO を母体に対して1～5モル%過剰に添加するチタン酸バリウム鉛系半導体磁器組成物を提供する。

図面代用写真



【特許請求の範囲】

【請求項1】 $(Ba_{1-x}Pb_x)TiO_3$

($0.1 \leq x < 1$) を母体としたチタン酸バリウム鉛系半導体磁器組成物において、半導体化剤を母体に対して0.05~0.2モル%添加するとともに、酸化ホウ素(B_2O_3)を母体に対して0.3~20モル%添加し、さらにPbOを母体に対して1~5モル%過剰に添加することを特徴とするチタン酸バリウム鉛系半導体磁器組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、168~473℃の温度で任意のキュリー点を有し、高温での使用においても優れたPTCR特性を有するチタン酸バリウム鉛系半導体磁器組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、チタン酸バリウム系の半導体磁器組成物において、キュリー点を高温側へシフトさせるために、Baの一部をPbで置換することが知られている。しかしながら、Pb置換する場合には焼成時のPbの揮発による特性の劣化が問題となっている。特に、Pb置換量が50モル%を超えたキュリー点が300℃以上のものにおいては、室温抵抗の急激な増加によりPTCR特性の著しい劣化が生じる。この問題を解決するために、特開平4-21565号公報において、BN(窒化ホウ素)を0.8~4.5モル%添加することにより、焼結性が改善され半導体化が促進されることが開示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記開示された磁器組成物は、焼成により粒子径が異なる成長をするため、大きな粒子の存在により耐電圧が低くPTCRサーミスタとして用いる場合に信頼性の面で課題を有していた。本発明は、168~473℃の温度で任意のキュリー点を有し、特に、Tcが300℃以上での使用においても優れたPTCR特性を有するチタン酸バリウム鉛系半導体磁器組成物を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、 $(Ba_{1-x}Pb_x)TiO_3$ ($0.1 \leq x < 1$) を母体としたチタン酸バリウム鉛系半導体磁器組成物において、半導体化剤を母体に対して0.05~0.2モル%添加するとともに、酸化ホウ素(B_2O_3)を母体に対して0.3~20モル%添加し、さらにPbOを母体に対して1~5モル%過剰に添加することを特徴とするチタン酸バリウム鉛系半導体磁器組成物に関する。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明のチタン酸バリウム鉛系半導体磁器組成物における添加効果および組成範囲の限定

理由は次の通りである。 B_2O_3 は、チタン酸バリウム鉛系半導体磁器組成物がペロブスカイト結晶構造を形成する温度や半導体化温度を下げて、焼成時のPbの蒸発を抑制する効果がある。また、添加した B_2O_3 は、480℃付近から融液を形成し、液相焼結により均一な粒径の粒子成長を促す。 B_2O_3 の添加量は少なすぎると液相焼結が十分に促進されず、多すぎると異相を形成するために室温抵抗の増加が起こる。このため B_2O_3 の添加量は母体であるチタン酸バリウム鉛100モル%に対して0.3~20モル%の範囲がよい。また、過剰に添加されたPbOは、半導体化温度を下げるるとともに、粒子の均一な成長を促進する。過剰PbOの添加量が過度に多い場合には、耐電圧の低下や室温抵抗の急激な増加が起こる。したがって、過剰に加えらるPbOの添加量は母体であるチタン酸バリウム鉛100モル%に対して5モル%以下、特に1~5モル%が好ましい。

【0006】本発明における半導体化剤としては、 Nb_2O_5 、 Y_2O_3 、 Sb_2O_5 、 La_2O_3 のような3価または5価金属の酸化物のうち少なくとも1種が挙げられる。半導体化剤の添加量が過度に多い場合や過度に少ない場合には、PTCR特性を示さなくなるので、半導体化剤は母体に対して0.05~0.2モル%添加するのがよい。

【0007】本発明の組成物により作製した半導体磁器は、室温比抵抗が $10^2 \sim 10^4 \Omega \cdot cm$ の値を示し、抵抗のジャンプ幅が3~5桁と良好なPTCR特性を有する。また、耐電圧が高いことにより高信頼性を有し、小型化が可能となる。

【0008】

【実施例】出発原料として市販のPbO、 $BaCO_3$ 、 TiO_2 、 Sb_2O_5 、 Nb_2O_5 、 B_2O_3 の99.9%粉末を用いて表1および表3に示す組成になるように秤量後、分散剤を添加した純水を使用してボールミル混合を18時間行なった。脱水した後、800~950℃で20~60分仮焼を行なった。仮焼粉は、ボールミルで18時間粉碎混合を行なった。脱水した後、バインダー水溶液を添加し、蒸発乾固後、フルイにより造粒し、200kg/cm²の圧力で7mmφ×1.2mmのペレットに成形した。それを大気中で1100~1200℃の温度で1時間保持する条件で焼成した。焼結体の両面にオーミック性銀電極を塗布し、620℃、10分の条件で電極焼き付けを行なった。得られた試料を用いて抵抗-温度特性及び耐電圧の測定を行なった。半導体化剤としてNbやSb以外の3価、5価の元素においても同様な効果が得られた。なお、表1~表4において※印を付したものは本発明範囲外のもので比較のために記載した。比較試料の作製は実施例に記載した方法と同様に行なった。

【0009】試料番号1~15はPbOを60モル%とした母体に対し、過剰PbOを-5~10モル%、半導体化剤として Nb_2O_5 、 Sb_2O_5 を0.065~

3

4

0.13モル%、 B_2O_3 を2モル%添加したものである。

【0010】試料番号16~23は PbO を60モル%とした母体に対し、過剰 PbO を1モル%、半導体化剤として Nb_2O_5 を0.025~0.25モル%、 B_2O_3 を2モル%添加したものである。

【0011】試料番号24~30は PbO を60モル%とした母体に対し、過剰 PbO を1モル%、半導体化剤として Nb_2O_5 を0.13モル%、 B_2O_3 を0.2*

*~40モル%添加したものである。

【0012】試料番号31~38は PbO を10~90モル%とした母体に対し、過剰 PbO を2モル%、半導体化剤として Nb_2O_5 を0.065モル%、 B_2O_3 を2モル%添加したものである。

【0013】表1および表3に原料仕込み組成を示す。また、表2および表4に電気特性、密度を示す。

【0014】

【表1】

試料 番号	添加元素 (TiO_2 に対するmol%)					
	$BaCO_3$	PbO	TiO_2	Nb_2O_5	Sb_2O_3	B_2O_3
1※	40	55	100	0.065	0	2
2※	40	58	100	0.065	0	2
3※	40	60	100	0.065	0	2
4	40	62	100	0.065	0	2
5	40	65	100	0.065	0	2
6	40	62	100	0	0.065	2
7※	40	60.25	100	0.13	0	2
8※	40	60.5	100	0.13	0	2
9※	40	60.75	100	0.13	0	2
10	40	61	100	0.13	0	2
11	40	62	100	0.13	0	2
12	40	63	100	0.13	0	2
13	40	64	100	0.13	0	2
14	40	65	100	0.13	0	2
15※	40	70	100	0.13	0	2
16※	40	61	100	0.025	0	2
17	40	61	100	0.08	0	2
18	40	61	100	0.10	0	2
19	40	61	100	0.13	0	2

※印の試料番号は本発明の範囲外の試料を示す。以下同じ。

【0015】

※ ※【表2】

試料 番号	室温比抵抗 R_{25} $\Omega \cdot \text{cm}$	Tc $^{\circ}\text{C}$	密度 g/cm^3	耐電圧 V/mm
1※	60	392	6.32	34
2※	110	391	6.46	60
3※	490	390	6.46	120
4	1260	390	6.04	436
5	65	393	6.00	108
6	890	392	6.35	350
7※	14	393	6.68	69
8※	25	390	6.66	94
9※	32	391	6.66	115
10	32	391	6.01	180
11	502	381	6.34	247
12	265	381	6.39	226
13	361	381	6.47	146
14	185	380	6.48	33
15※	>200000000	—	6.65	—
16※	120000000	—	5.04	—
17	87	390	6.00	239
18	75	393	6.12	271
19	19	392	6.13	197

【0016】
【表3】

7

試料 番号	添加元素 (TiO ₂ に対するmol%)				
	BaCO ₃	PbO	TiO ₂	Nb ₂ O ₅	B ₂ O ₃
20	40	61	100	0.15	2
21	40	61	100	0.17	2
22	40	61	100	0.20	2
23※	40	61	100	0.25	2
24※	40	61	100	0.13	0.2
25	40	61	100	0.13	0.4
26	40	61	100	0.13	1.75
27	40	61	100	0.13	5
28	40	61	100	0.13	10
29	40	61	100	0.13	20
30※	40	61	100	0.13	40
31	90	12	100	0.065	2
32	80	22	100	0.065	2
33	70	32	100	0.065	2
34	60	42	100	0.065	2
35	50	52	100	0.065	2
36	30	72	100	0.065	2
37	20	82	100	0.065	2
38	10	92	100	0.065	2

【0017】

【表4】

8

試料 番号	室温比抵抗 R ₂₅ Ω・cm	T _c °C	密度 g/cm ³	耐電圧 V/mm
20	19	392	6.32	213
21	22	391	6.55	221
22	40000	388	6.47	450
23※	>200000000	—	6.34	—
24※	160	388	6.38	80
25	32	387	6.42	185
26	30	387	6.44	182
27	150	393	6.34	230
28	1000	395	6.31	320
29	35000	397	5.88	340
30※	200000000	—	5.67	—
31	480	168	5.60	260
32	250	225	5.71	234
33	680	280	5.77	300
34	1000	305	5.97	360
35	19	364	6.26	205
36	160	428	6.48	250
37	4200	450	6.85	320
38	44000	475	7.12	473

30 【0018】表1～表4から明らかなようにチタン酸鉛系の母体に対して半導体化剤を0.05～0.2モル%、過剰PbOを1～5モル%、B₂O₃を0.3～20モル%の範囲で加えられた試料はT_cが168～473°Cの範囲で室温比抵抗が10²～10⁴Ω・cmの値を有するPTCR特性が得られた。

【0019】図1および図2は、それぞれPbOを過剰に添加し且つB₂O₃を添加した試料（試料番号4）と従来公知の試料の焼結体の粒子構造を示すSEM写真図を示したものである。従来公知の試料はNb₂O₅を0.13モル%とし、B₂O₃に代えてBNを1モル%としたほかは試料番号2と同様な方法により作製した。従来公知の試料では2μmと20μm程度の粒子が混在しているのに対して、B₂O₃を添加し且つPbOを過剰に添加したものは5～10μm程度の均一な粒子を形成する。

【0020】図3は、B₂O₃を添加し且つPbOを過剰に添加した試料と従来公知の試料の室温比抵抗と耐電圧との関係を示す。これより、B₂O₃を添加することにより均一な粒子成長が生じ、従来公知の試料に比べ耐電圧の向上がみられた。

【0021】図4は、本発明にかかる母体に対してPbを61モル%（過剰PbO：1モル%）添加した半導体磁器（試料番号19）の比抵抗-温度特性を示したものである。

【0022】

【発明の効果】チタン酸バリウム鉛に B_2O_3 と過剰PbOとを添加することにより、 $T_c=168\sim473$ ℃、室温比抵抗 $10^2\sim10^4\Omega\cdot\text{cm}$ の範囲で良好なPTCR特性を有する半導体磁器を提供できる。また、 B_2O_3 と過剰PbOとを添加することによって均一な

体磁器組成物は安価な原料で容易に製造できるため、特に高温用のPTCR材料として工業的価値は極めて大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】試料の焼結体の粒子構造を示す図面に代わる写真図である。

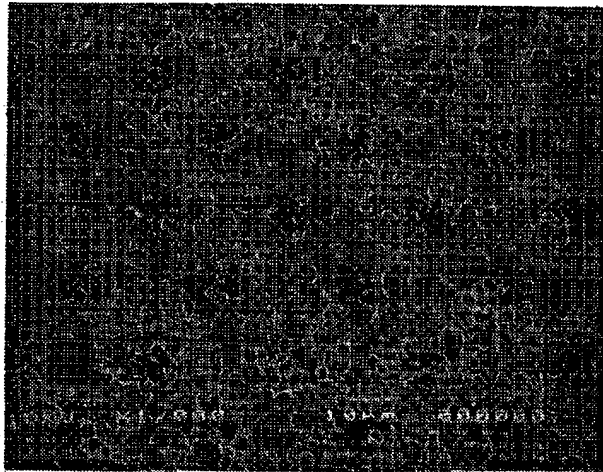
【図2】試料（比較例）の焼結体の粒子構造を示す図面に代わる写真図である。

【図3】試料の室温比抵抗と耐電圧との関係を示す図である。

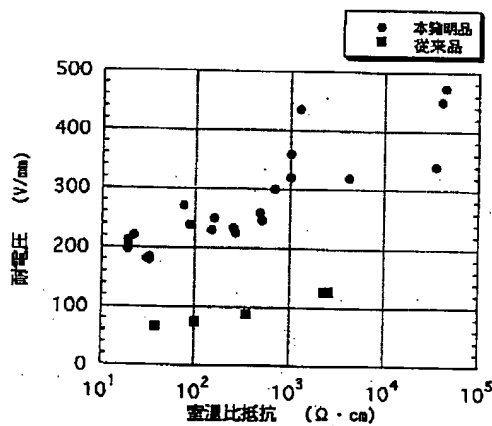
【図4】試料の比抵抗と温度特性との関係を示す図である。

【図1】

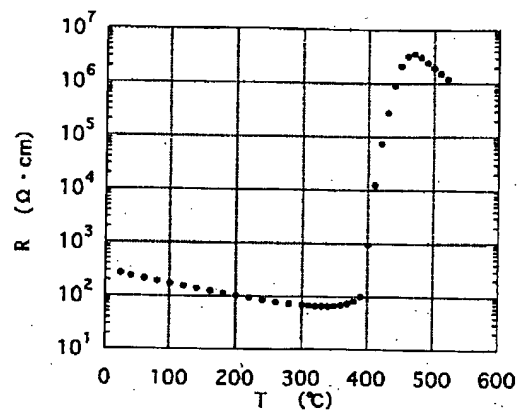
図面代用写真



【図3】



【図4】

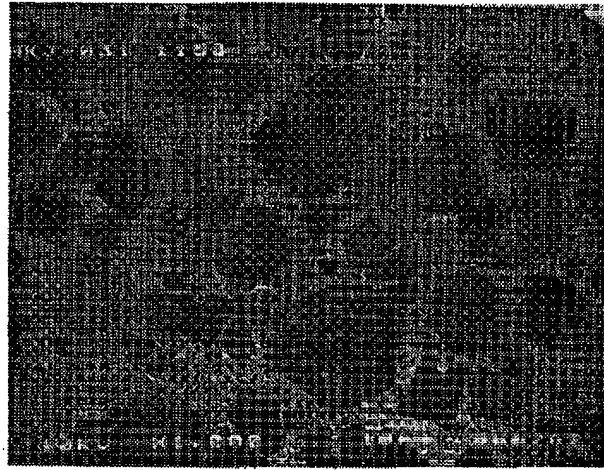


(7)

特開平11-12033

【図2】

図面代用写真



* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the barium titanate lead system semi-conductor porcelain constituent which has the PTCR property which has the Curie point of arbitration and was excellent in the temperature of 168-47 degrees C also in the use in an elevated temperature.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, in order to shift the Curie point to an elevated-temperature side in the semi-conductor porcelain constituent of a barium titanate system, permuting a part of Ba by Pb is known. However, carrying out Pb permutation, degradation of the property by volatilization of Pb at the time of baking poses a problem. In a thing 300 degrees C or more, remarkable degradation of a PTCR property arises [the Curie point when the amount of Pb permutations exceeded 50 mol % especially] by the rapid increment in room temperature resistance. In order to solve this problem -- JP,4-21565,A -- setting -- BN (boron nitride) -- 0.8-4.5-mol % -- it is indicated by adding that a degree of sintering is improved and semi-conductor-ization is promoted.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, when withstand voltage used as a PTCR thermistor low by existence of a big particle, said indicated porcelain constituent had the technical problem in respect of dependability, order to carry out growth from which particle diameter differs by baking. This invention aims at offering the barium titanate lead system semi-conductor porcelain constituent which has the PTCR property has the Curie point of arbitration and Tc excelled [property] in the temperature of 168-473 degrees C also in use at 300 degrees C or more especially.

[0004]

[Means for Solving the Problem] the barium titanate lead system semi-conductor porcelain constituent with which the invention used $\text{TiO}(\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x)_3$ ($0.1 \leq x < 1$) as the parent -- setting -- a semi-conductor-ized agent -- a parent -- receiving -- 0.05-0.2-mol %, while adding boron oxide (B-2 O₃) -- a parent -- receiving -- 0.3-20-mol % -- it is related with the barium titanate lead system semi-conductor porcelain constituent characterized by adding and adding PbO to 1-5 mol over% to a parent further.

[0005]

[Embodiment of the Invention] The addition effectiveness in the barium titanate lead system semi-conductor porcelain constituent of this invention and the reason for limitation of the presentation range are as follows. B-2 O₃ lowers the temperature and semi-conductor-ized temperature in which a barium titanate lead system semi-conductor porcelain constituent forms the perovskite crystal structure, and has the effectiveness which controls evaporation of Pb at the time of baking. Moreover, added B-2 O₃ forms melt from near 480 degree C, and particle growth of a uniform particle size is urged to it by liquid phase sintering. If there are too few additions of B-2 O₃, liquid phase sintering will not fully be promoted, but if many [too], in order to form an unusual appearance, the increment in room temperature resistance takes place. For this reason, the addition of B-2 O₃ has the good 0.3-20-mol range of % to 100 mol % of barium titanate lead which is a parent. Moreover, PbO added superfluously promotes uniform growth of a particle while lowering semi-conductor-ized temperature. In many [too], the rapid increment in the fall of withstand voltage or room temperature resistance takes place [the addition of Excess PbO]. Therefore, a 5 mol % less or equal, especially 1-5-mol% of the addition of PbO added superfluously is desirable to 100 mol % of barium titanate lead which is a parent.

[0006] As a semi-conductor-ized agent in this invention, at least one sort in the oxide of trivalent [like Nb₂O₅, Y₂O₃, Sb₂O₅, and La₂O₃] or a pentavalent metal is mentioned. since the addition of a semi-conductor-ized agent stops showing a PTCR property when many [too], or when too few -- a semi-conductor-ized agent -- a parent -- receiving 0.05-0.2-mol % -- it is good to add.

[0007] Room temperature specific resistance shows the value of 10² - 10⁴ ohm-cm, and, as for the semi-conductor porcelain produced with the constituent of this invention, the jump width of face of resistance has 3-5 figures and a

good PTCR property. Moreover, withstand voltage has high-reliability according to a high thing, and the miniaturization of it is attained.

[0008]

[Example] Ball mill mixing was performed after weighing capacity for 18 hours using the pure water which added the dispersant so that it might become the presentation shown in Table 1 and 3 using PbO, BaCO₃, commercial TiO₂ and commercial Sb₂O₅, Nb₂O₅, and 99.9% powder of B-2 O₃ as a start raw material. After dehydrating, temporary quenching was performed at 800-950 degrees C for 20 to 60 minutes. Temporary-quenching powder performed grinding mixing with the ball mill for 18 hours. After dehydrating, the binder water solution was added, and it came by the sieve after evaporation to dryness, and fabricated by the pressure of 200kg/cm² on the 7mm phi x 1.2mm pelle was calcinated on the conditions held at the temperature of 1100-1200 degrees C in atmospheric air for 1 hour. The ohmic **** electrode was applied to both sides of a sintered compact, and electrode baking was performed on 620 degrees C and the conditions for 10 minutes. Measurement of the resistance-temperature characteristic and withstand voltage was performed using the obtained sample. Also in trivalent [other than Nb or Sb], and a pentavalent element the same effectiveness was acquired as a semi-conductor-ized agent. In addition, it is a thing outside this invention range which attached * mark in Table 1 - 4, and it was indicated for the comparison. Production of a comparison sample was performed like the approach indicated in the example.

[0009] sample numbers 1-15 are superfluous to the parent which made PbO 60-mol % -- PbO -- as - 5-10-mol % and semi-conductor-ized agent -- Nb₂O₅ and Sb₂O₅ -- 0.065-0.13-mol % and B-2 O₃ -- two-mol % -- it adds.

[0010] sample numbers 16-23 are superfluous to the parent which made PbO 60-mol % -- PbO -- as an one-mol % a semi-conductor-ized agent -- Nb₂O₅ -- 0.025-0.25-mol % and B-2 O₃ -- two-mol % -- it adds.

[0011] sample numbers 24-30 are superfluous to the parent which made PbO 60-mol % -- PbO -- as an one-mol % a semi-conductor-ized agent -- Nb₂O₅ -- 0.13-mol % and B-2 O₃ -- 0.2-40-mol % -- it adds.

[0012] sample numbers 31-38 are superfluous to the parent which made PbO 10-90-mol % -- PbO -- as a two-mol % and semi-conductor-ized agent -- Nb₂O₅ -- 0.065-mol % and B-2 O₃ -- two-mol % -- it adds.

[0013] A raw material preparation presentation is shown in Table 1 and 3. Moreover, an electrical property and a consistency are shown in Table 2 and 4.

[0014]

[Table 1]

試料 番号	添加元素 (TiO ₂ に対するmol%)					
	BaCO ₃ PbO TiO ₂			Nb ₂ O ₅	Sb ₂ O ₃	B ₂ O ₃
1※	40	55	100	0.065	0	2
2※	40	58	100	0.065	0	2
3※	40	60	100	0.065	0	2
4	40	62	100	0.065	0	2
5	40	65	100	0.065	0	2
6	40	62	100	0	0.065	2
7※	40	60.25	100	0.13	0	2
8※	40	60.5	100	0.13	0	2
9※	40	60.75	100	0.13	0	2
10	40	61	100	0.13	0	2
11	40	62	100	0.13	0	2
12	40	63	100	0.13	0	2
13	40	64	100	0.13	0	2
14	40	65	100	0.13	0	2
15※	40	70	100	0.13	0	2
16※	40	61	100	0.025	0	2
17	40	61	100	0.08	0	2
18	40	61	100	0.10	0	2
19	40	61	100	0.13	0	2

※印の試料番号は本発明の範囲外の試料を示す。以下同じ。

[0015]

[Table 2]

試料 番号	室温比抵抗 R_{25} $\Omega \cdot \text{cm}$	T c $^{\circ}\text{C}$	密度 g/cm^3	耐電圧 V/mm
1※	60	392	6.32	34
2※	110	391	6.46	60
3※	490	390	6.46	120
4	1260	390	6.04	436
5	65	393	6.00	108
6	890	392	6.35	350
7※	14	393	6.68	69
8※	25	390	6.66	94
9※	32	391	6.66	115
10	32	391	6.01	180
11	502	381	6.34	247
12	265	381	6.39	226
13	361	381	6.47	146
14	185	380	6.48	33
15※	> 200000000	—	6.65	—
16※	120000000	—	5.04	—
17	87	390	6.00	239
18	75	393	6.12	271
19	19	392	6.13	197

[0016]

[Table 3]

試料 番号	添加元素 (TiO ₂ に対するmol%)				
	BaCO ₃ PbO TiO ₂			Nb ₂ O ₅	B ₂ O ₃
20	40	61	100	0.15	2
21	40	61	100	0.17	2
22	40	61	100	0.20	2
23※	40	61	100	0.25	2
24※	40	61	100	0.13	0.2
25	40	61	100	0.13	0.4
26	40	61	100	0.13	1.75
27	40	61	100	0.13	5
28	40	61	100	0.13	10
29	40	61	100	0.13	20
30※	40	61	100	0.13	40
31	90	12	100	0.065	2
32	80	22	100	0.065	2
33	70	32	100	0.065	2
34	60	42	100	0.065	2
35	50	52	100	0.065	2
36	30	72	100	0.065	2
37	20	82	100	0.065	2
38	10	92	100	0.065	2

[0017]

[Table 4]

試料 番号	室温比抵抗 R_{25} $\Omega \cdot \text{cm}$	T c $^{\circ}\text{C}$	密度 g/cm^3	耐電圧 V/mm
20	19	392	6.32	213
21	22	391	6.55	221
22	40000	388	6.47	450
23※	> 200000000	—	6.34	—
24※	160	388	6.38	80
25	32	387	6.42	185
26	30	387	6.44	182
27	150	393	6.34	230
28	1000	395	6.31	320
29	35000	397	5.88	340
30※	20000000	—	5.67	—
31	480	168	5.60	260
32	250	225	5.71	234
33	680	280	5.77	300
34	1000	305	5.97	360
35	19	364	6.26	205
36	160	428	6.48	250
37	4200	450	6.85	320
38	44000	475	7.12	473

[0018] As for the sample to which 0.05-0.2 overover [% and / PbO] was added 1-5-mol%, and B-2 O3 was added f the semi-conductor-ized agent in [0.3-20 mol] % to the parent of a lead titanate system so that clearly from Table 1 4, the PTCR property that room temperature specific resistance has the value of 102 - 104 ohm-cm in the range whos Tc is 168-473 degrees C was acquired.

[0019] Drawing 1 and drawing 2 show the SEM photograph Fig. showing the particulate structure of the sintered compact of the sample (sample number 4) which added PbO superfluously, respectively and added B-2 O3, and a conventionally well-known sample. Conventionally, the well-known sample made Nb 2O5 0.13-mol %, replaced it with B-2 O3, and made BN one-mol %, and also it produced it by the same approach as a sample number 2. By the well-known sample, what added B-2 O3 and added PbO superfluously forms an about 5-10-micrometer uniform particle to the particle (2 micrometers and about 20 micrometers) being intermingled conventionally.

[0020] Drawing 3 shows the relation between the room temperature specific resistance of the sample which added B O3 and added PbO superfluously, and a conventionally well-known sample, and withstand voltage. From this, by adding B-2 O3, uniform particle growth arose and improvement in withstand voltage was conventionally found compared with the well-known sample.

[0021] the parent which drawing 4 requires for this invention -- receiving -- Pb -- 61-mol % (superfluous PbO:one-m %) -- the specific resistance-temperature characteristic of the added semi-conductor porcelain (sample number 19) is shown.

[0022]

[Effect of the Invention] By adding B-2 O3 and Excess PbO in barium titanate lead, the semi-conductor porcelain which has a good PTCR property in the range of Tc=168-473 degree C, the room temperature specific resistance 102 104 ohm-cm can be offered. Moreover, by adding B-2 O3 and Excess PbO, the porcelain which has uniform particle diameter is obtained and semi-conductor porcelain with high withstand voltage can be offered. Furthermore, since th barium titanate lead system semi-conductor porcelain constituent can be easily manufactured from a cheap raw material, especially industrial value is very large as a PTCR ingredient of a high temperature service.

[Translation done.]